

DERWENT-ACC-NO: 1991-320775

DERWENT-WEEK: 199144

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nonlinear optically active polymer for
wavelength converting element - comprises optically active
gp. chemically bonded in aligned state with main-
and or side chain of polymer of photohardening resin

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO ELECTRIC IND CO[SUME]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0303191 (November 24, 1989) , 1990JP-0315764
(November
22, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 03213831 A	September 19, 1991	N/A
000 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 03213831A	N/A	1990JP-0315764
November 22, 1990		

INT-CL (IPC): G02F001/35

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03213831A

BASIC-ABSTRACT:

Polymer comprises, in a polymer matrix using photo hardening resin as material,
a nonlinear optically active group chemically bonded in an aligned state with
the main chain and/or side chain of the polymer.

Mfg. the nonlinear optically active polymer comprises using photohardening
resin as material, preparing a compsn for the polymer matrix contg.
the resin

bound with the nonlinear optically active gp at the main chain or side chain by chemical reaction, aligning the compn in the unhardened or semi-hardened state to align the optically active gp and then hardening completely the photohardening type resin with or after aligning.

Used for optical parts using nonlinear optical characteristics in opto-electronics etc., The alignment of the nonlinear optically active side chain in the polymer may be stably retained for a long period. Anionic or cationic polymerisation type photohardening resin producer polymer having a large SHG intensity. When the polymer is used for a device such as a wavelength converting element, good conversion efficiency and high reliability may be obt'd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NONLINEAR OPTICAL ACTIVE POLYMER WAVELENGTH CONVERT ELEMENT

COMPRISE OPTICAL ACTIVE GROUP CHEMICAL BOND ALIGN STATE
MAIN SIDE
CHAIN POLYMER PHOTOHARDENABLE RESIN

DERWENT-CLASS: A89 L03 P81 V07

CPI-CODES: A09-A02; A10-E01; A11-B04B; A11-C02B; A11-C02D; A12-E11;
A12-L03;
L03-D01D;

EPI-CODES: V07-K;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 1282 1294 1990 2016 2020 2194 2198 2285 2302 2493
2590 3278
2851

Multipunch Codes: 014 04- 150 226 231 299 341 353 359 473 516 519 57&
623 627
649

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-138636

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-245723

⑪ 公開特許公報(A) 平3-213831

⑫ Int. Cl.⁵

G 02 F 1/35

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7246-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)9月19日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全12頁)

⑭ 発明の名称 非線形光学活性ポリマーおよびその製造方法

⑮ 特 願 平2-315764

⑯ 出 願 平2(1990)11月22日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)11月24日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-303191

⑳ 発 明 者 細 谷 俊 史 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

㉑ 発 明 者 松 田 裕 男 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

㉒ 発 明 者 野 中 毅 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

㉓ 発 明 者 小 林 勇 仁 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

㉔ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉕ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

非線形光学活性ポリマーおよびその
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 光硬化型樹脂を原料とするポリマーマトリックスにおいて、非線形光学活性基が配向された状態で当該ポリマーの主鎖及び／又は側鎖に化学結合されてなることを特徴とする非線形光学活性ポリマー。

(2) 上記非線形光学活性ポリマーが、主鎖及び／又は側鎖に非線形光学活性基を有する重合体成分を含有し、且つ三次元架橋構造を有するものであることを特徴とする請求項(1)記載の非線形光学活性ポリマー。

(3) 上記光硬化型樹脂が重合成分として多官能性モノマーを含んでなることを特徴とする請求項(2)記載の非線形光学活性ポリマー。

(4) 上記光硬化型樹脂がアニオン重合型樹脂もしくはカチオン重合型樹脂であることを特徴

とする請求項(1)記載の非線形光学活性ポリマー。

(5) 上記光硬化型樹脂が350nm～800nmの光で開裂する開始剤を含有する樹脂であることを特徴とする請求項(1)記載の非線形光学活性ポリマー。

(6) 上記非線形光学活性基が三級アミノ基を有することを特徴とする請求項(1)又は(2)記載の非線形光学活性ポリマー。

(7) 光硬化型樹脂を原料とし、該エネルギー硬化型樹脂の主鎖又は側鎖に非線形光学活性基を化学反応により結合させたポリマーマトリックス用組成物を調製し、該ポリマーマトリックス用組成物が未硬化または半硬化の状態において配向処理することにより上記非線形光学活性基を配向させ、該配向処理しながら又は該配向処理後に上記光硬化型樹脂を完全に硬化せしめることを特徴とする非線形光学活性ポリマーの製造方法。

(8) 炭素・炭素二重結合を2個以上有するモノ

マー及び主鎖又は側鎖に非線形光学活性基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーを主成分として重合させることにより主鎖又は側鎖に非線形光学活性基を結合させたポリマーマトリックス用組成物を調製することとを特徴とする請求項(1)記載の非線形光学活性ポリマーの製造方法。

(9) 上記光硬化型樹脂として凝固点が室温以下のものを用い、該凝固点以上かつ室温以下の温度で上記配向処理を施すことを特徴とする請求項(1)記載の非線形光学活性ポリマーの製造方法。

(10) 請求項(1)～(6)のいずれかに記載の非線形光学活性ポリマーからなる光ファイバまたは光導波路のコア、クラッドもしくはクラッド外周媒体の少なくとも1つと、電極板とを有する光制御デバイスであって、電位を変化させることにより該非線形光学活性ポリマーの屈折率を変化させ、この結果として光の伝送経路、強度または位相を制御するようにした

ことを特徴とする光制御デバイス。

(11) 請求項(1)～(6)のいずれかに記載の非線形光学活性ポリマーからなる光ファイバまたは光導波路のコア、クラッドもしくはクラッド外周媒体の少なくとも1つを有してなることを特徴とする導波路型2次高調波発生装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、オプトエレクトロニクス分野などで非線形光学特性を利用した光部品に使用できる、非線形光学活性ポリマーとその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

近年、オプトエレクトロニクスの分野において、高い機能性を有する有機材料の開発が盛んである。例えば、第2高調波発生デバイス、光メモリーや光変調器に用いる非線形光学素子が知られている。

ここで、非線形光学材料とは、入射光の振幅に比例せず、2乗以上の高次の効果が現れる光学現象(非線形効果)を大きく示す材料である。

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \dots$$

$$\dots + \epsilon_0 \chi^{(n)} E^n \dots (1)$$

$\chi^{(2)}$ を2次の非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ を3次の非線形感受率という。

このような非線形光学材料として、無機材料では LiNbO_3 、 KH_2PO_4 、 BaTiO_3 等が、また有機材料では、2-メチル-4-ニトロアニリン、尿素、m-ニトロアニリン等が知られている。有機結晶の2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)は2次非線形光学材料として有名である。高分子材料では、ポリフッ化ビニリデンが3次非線形効果を持つことが知られている。液晶も3次非線形効果を持つことがわかっている。

非線形光学活性分子は、単結晶の形態で用いられる他、ポリマー等のマトリックス中に含まれた形態で用いられることが多い。後者は加工性に優れた方法であり、具体的にはポリマーマトリックス中に非線形光学活性分子を固溶あるいは分散させた形態で用いる、またはポリマーに非線形光学活性な側鎖として組み込んだ形態で用いられるこ

とも多い。ポリマーに非線形光学活性な側鎖を組み込むことは加工性等において非常に優れた方法である。この際、非線形光学効果を高めるために、マトリックス中の非線形光学活性分子または非線形光学活性な側鎖が同一方向に配向していることが好ましい。

上記のようにポリマー中に非線形光学活性分子または非線形光学活性な側鎖を同一方向に配向させる方法としては、種々の方法があるが、例えば、非線形光学活性分子または側鎖として組み込む非線形光学材料として、分子内に電子供与性基、電子受容性基、あるいは π 電子系を有する、分子組分極率 β が大きく、且つ電場配向が容易な永久双極子モーメントの大きい有機化合物を用いると共に、上記非線形光学活性材料を含むポリマーあるいは複合材料からの板状体や複合材料層の形成を強い電場中で行う方法が知られ、好ましく実施されている。

マトリックスがポリマーでこれに非線形光学活性材料を溶解また固溶させる場合には、ポリマー

マトリックス材料および非線形光学材料を、共に溶解可能な溶媒中に溶解した後、溶媒を蒸発させて成形する方法や、ポリマー材料を加熱溶融して流動させて成形する方法などが知られている。そして、前者の方法では溶液からの溶媒の蒸発過程を、また後者の方法では溶融した高分子材料の冷却過程を夫々電場で行うことで、前記非線形光学材料を配向させることが行われている(ポリマーコミュニケーションズ、1989年、30巻、Feb. 40~43頁)。このポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン等の直鎖状分子構造を有する熱可塑性樹脂が使用されている。上記方法に用いられる電場中での配向に適した有機の非線形光学材料としては、ジメチルアミノニトロステルベン、p-ニトロアニリン等が用いられている。

また、マトリックスポリマーに非線形光学活性な側鎖を組み込む場合には、電場中での配向に適した有機の非線形光学活性な側鎖としては、例えば Proceeding of Materials Research Society

れており、有機材料への関心が高まっている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、このような従来の熱可塑性樹脂に非線形光学活性材料を溶解又は固溶した、あるいは非線形光学活性な側鎖を組み込んでなるポリマーは、高い機能をもちながら経時的な光学特性の劣化が大きいという欠点を有し、これを用いた光部品が高い信頼性を得るためには経時安定性(耐久性)の向上が緊急の課題である。

ここで、従来の熱可塑性樹脂に代えて熱又は光等の放射線で硬化するエネルギー硬化型樹脂を用いることが考えられるが、熱硬化型樹脂の場合、硬化時に加えられる熱によつて非線形光学活性基の配向が乱れたり、活性基の変質が生じたりして、光学活性が弱まることがある。また、ラジカル重合型の樹脂の場合、エネルギー線の作用を受けて開始剤が開裂し、ラジカル(反応性の高い活性種)を発生するものであり、このラジカルは非線形材料と反応して非線形材料を変形させ、非線形性を消失してしまうことがある。例えば、非線形材料

Symposium vol.109, 1987 p.67 に報告されているように、アルキル鎖を介した4, 4'-オキシニトロビフェニルがあり、その他有機非線形光学活性な側鎖としてニトロアニリン類、ニトロステルベン類、ニトロフェニルアゾエタノール等がある。これらの化合物は直接もしくはアルキル鎖を介して主鎖に組み込むことが可能である。

従来、上記のような非線形光学活性な側鎖を持つポリマーは、ガラス転移点以上に加熱し軟化した状態で電界をかけることにより側鎖を同一方向に配向させる処理を施し、非線形光学活性を高める方法が用いられている。

この非線形光学活性な側鎖を組み込むポリマー骨格としてはポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリステレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテル、ポリウレタン等の直鎖状分子構造を有する熱可塑性樹脂が使用されている。

このような非線形光学材料は、情報記録密度の高度化や光コンピューターなどへの応用が考えら

としてMNA(2-メチル-ニトロアニリン)を骨格に組み込んだ場合に、ラジカルの攻撃を受けて変性してしまうことがある。

また、紫外線硬化型樹脂をマトリックスポリマーにしようとする、非線形有機材料は一般にベンゼン環を含んでおり、紫外光の領域での吸収が大きいので、ホスト材料を硬化させるために紫外領域で開裂する光重合剤を用いた場合に、非線形有機材料に吸収された量の光は、光重合開始剤を開裂させるために使用されなくなる。従って、同量の光を照射した場合に、紫外領域で開裂する光重合開始剤を含有している材料では、該光重合開始剤を含有していない材料に比べて重合開始効率が悪くなり、硬化速度が遅いという問題があった。

本発明は上記の現状に鑑み、特に非線形光学活性な基をマトリックスポリマーの骨格に組み込んだタイプの非線形光学活性ポリマーの諸問題点を解決し、非線形光学活性材料として新規且つ好適なポリマーを見出し、その製造方法を提供して、光部品として広い用途への可能性を開くことを目

的としてなされたものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは鋭意研究努力の結果、ポリマーマトリックスとして従来の熱可塑性樹脂に変えてエネルギー硬化型樹脂を使用すること、その中でも特に光硬化型樹脂を使用することで経時安定性を非常に向上できること、及びこの経時安定性を向上した非線形光学活性ポリマーを実現するためには、光硬化型樹脂を硬化させる前の、つまり硬化処理を施さない液体状態でまたは半硬化の状態で非線形光学活性基を配向処理するという格別の手段が非常に有効であることを見出し、更に研究途上、組み込む非線形光学活性な基として好適なもの光硬化型樹脂の重合のタイプとして好ましいもの、重合開始剤として好適なもの等についての新規な知見を得て本発明に到達できた。

すなわち、本発明は光硬化型樹脂を原料とするポリマーマトリックスにおいて、非線形光学活性基が配向された状態で当該ポリマーの主鎖又は側鎖に化学結合されてなることを特徴とする非線形

基を配向させ、該配向処理しながら又は該配向処理後に上記光硬化型樹脂を完全に硬化せしめることを特徴とする非線形光学活性ポリマーの製造方法を提供する。

本発明の製造方法において、主鎖又は側鎖に非線形光学活性基を結合させたポリマーマトリックス用組成物の調製は、炭素・炭素二重結合を2個以上有するモノマー及び主鎖又は側鎖に非線形光学活性基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーを主成分として重合させることによることができる。

本発明の製造方法においては、光硬化型樹脂として凝固点が室温以下のものを用い、該凝固点以上かつ室温以下の温度で上記配向処理を施すことができる。

更にまた、本発明は上記の本発明の非線形光学活性ポリマーからなる光ファイバまたは光導波路のコア、クラッドもしくはクラッド外周媒体の少なくとも1つと、電極板とを有する光制御デバイスであって、電位を変化させることにより該非線

形光学活性ポリマーを提供するものである。

本発明においては、上記非線形光学活性ポリマーが、側鎖に非線形光学活性基を有する重合体成分を含有し、且つ三次元架橋構造を有するものを特に好ましい実施態様として挙げることができる。

本発明においては、上記非線形光学活性基が三級アミノ基を有するものであることが特に好ましい。

また、上記光硬化型樹脂はアニオン重合型樹脂もしくはカチオン重合型樹脂であることが特に好ましい。

本発明において、上記光硬化型樹脂は350nm～800nmの光で開裂する開始剤を含有することができる。

さらに、本発明は光硬化型樹脂を原料とし、該エネルギー硬化型樹脂の主鎖又は側鎖に非線形光学活性基を化学反応により結合させたポリマーマトリックス用組成物を調製し、該ポリマーマトリックス用組成物が未硬化または半硬化の状態において配向処理することにより上記非線形光学活性

形光学活性ポリマーの屈折率を変化させ、この結果として光の伝送経路、強度または位相を制御するようにしたことを特徴とする光制御デバイス、及び上記の本発明の非線形光学活性ポリマーからなる光ファイバまたは光導波路のコア、クラッドもしくはクラッド外周媒体の少なくとも1つを有してなることを特徴とする導波路型2次高調波発生装置をも提供するものである。

なお、本発明における「非線形光学活性」とは、入射光の振幅に比例せず、2乗以上の高次の効果が現れる光学現象（非線形効果）の意味で用いられる。

(作用)

本発明の非線形光学活性ポリマーは非線形光学活性基が配向された状態でマトリックス原料の光硬化型樹脂の骨格に組み込まれていることを特徴としており、従来の熱可塑性樹脂に非線形光学活性基が組み込まれたタイプのものに比して、非線形効果の耐久性（経時安定性）が非常に向上したものである。

従来の熱可塑性樹脂に非線形光学活性基を組み込んだ非線形光学活性ポリマーが、耐久性に劣る、すなわち経時的に光学特性が劣化するメカニズムについては以下のように考えられている。

すなわち、従来の方法によれば、鎖状ポリマーをマトリックスに用いて、加熱熔融状態又は溶液の状態では非線形光学活性材料を配向させるため、製造直後はその配向が維持されて高度の光学活性を発現させることができる。しかし、使用温度が常温であっても、マトリックスのポリマーはある程度ミクロ・ブラウン運動を行っているため、ある特定方向に配向した非線形光学活性基も時間の経過と共に徐々に配向がランダムとなり、光学特性が徐々に低下する。

しかし、本発明の方法によれば、光硬化型樹脂中に光学活性基を組み込み、硬化前の液体の状態では電界を印加し、且つ配向しながら、又は配向の後に硬化させる等の方法により、非線形光学活性基が高度に配向したまま三次元架橋させることができるので、長時間にわたり光学活性基の配向は

ことができる。

本発明に係る光硬化型樹脂の骨格の主鎖及び／又は側鎖に化学反応により結合される非線形光学活性基としては、例えば *Proceeding of Materials Research Society Symposium vol. 109, 1987 p. 87* に報告されているように、アルキル鎖を介した4, 4'-オキシニトロビフェニルがある。その他有機非線形光学活性基としては、

- 4, 4'-アミノニトロスチルベン、
- 2-メチル-4-ニトロアニリン、
- メタ-ニトロアニリン、
- パラ-ニトロアニリン、
- 4-ジエチルアミノ-4'-ニトロスチルベン、
- 4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン、
- 2-[エチル[4-(4-ニトロフェニル)アゾ]フェニル]アゾ]エタノール

等がある。

さらにまた、非線形光学活性基が三級アミノ基を有するものであると、次の点で有利である。すなわち、非線形光学活性基がドナーとして一級も

保持され、光学特性の経時劣化は殆ど起こらない。

また、本発明の方法によれば、硬化を光によって行うため、三次元架橋を形成する際に、熱硬化型樹脂のように加熱する必要が無く、従って光学活性基の配向を乱したり、光学活性基を変質させたりする危険性が無い。

本発明の非線形光学活性ポリマーのマトリックスを構成し、主鎖及び／又は側鎖に非線形光学活性基が化学結合する主骨格となる光硬化型樹脂とは、紫外線、電子線などの放射線をエネルギー源として、当該エネルギーの照射により容易に硬化(三次元架橋)し得る任意の樹脂である。

該光硬化型樹脂の主骨格の具体例としては、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂等を挙げることができ、特に紫外線、電子線硬化に適する樹脂として、ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、ポリウレタン(メタ)アクリレート樹脂、等を挙げる

しくは二級アミノ基を有するもの場合には、その水素原子がプロトン(陽イオン)として働くため、他の化合物と反応しやすく、変性を起こしやすいという問題がある。非線形光学活性基が変性した場合、若しくは非線形性を消失してしまうことがあり、例えば電場を印加することにより黒色に変色してしまうことがある。しかし、三級のアミノ基を含有するものでは、プロトンとなり得る活性水素を持たない。このことにより、他の化合物や反応基に対して求核反応を起こすことがなく、非線形光学活性基として安定であり、変性することがないことによって、非線形光学活性基の含有量が同一の場合、SHG強度をより大きくすることが可能である。

上記した非線形光学活性基又は非線形光学活性基材料となる化合物は、直接もしくはアルキル基を介して主鎖及び／又は側鎖に組み込むことが可能である。具体的には例えば、モノマー又はオリゴマーの段階で直接又はアルキル基を介して有機非線形活性化合物を結合させたものを光硬化型樹

脂生成用材料として、これを重合させる方法を採用すれば容易である。

本発明に用いる主鎖又は側鎖に非線形光学活性基を組み込んだ光硬化型樹脂生成用材料は、当該光硬化型樹脂を生成できるモノマーでもオリゴマーでも、更には光硬化型樹脂でも良く、またはそれらを主成分とするもしくはそれらを混合した組成物でもよい。

以上のような本発明の光硬化型樹脂においては、効果的に三次元架橋できるように、該樹脂中に反応性官能基〔放射線によりエネルギー硬化反応でできる炭素・炭素二重結合〕を2個以上有する多官能性モノマーが化学的に結合されて含有されてもよい。このような多官能性モノマーとしては、アクリル系二重結合をもつモノマー、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、あるいはトリアリル（イソ）シアヌレート、トリアリル

ング剤等を併げることができる。

本発明の光硬化型樹脂の重合のタイプは、原則的にはラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合のいずれによるものでもよい。

但し、ラジカル重合型樹脂の場合、前記のように開始剤から発生するラジカルにより非線形性を消失してしまうことがあるので、この点においてはラジカル重合型樹脂は、マトリックス材料として必ずしも適切でない。この問題に対しては、実施例で述べるように、光学活性基にドナーとして三級アミノ基を有するものを選ぶと、非線形材料とラジカルとの反応性が低下するため、光学活性の低下を大幅に防ぐことができる。また、以下に説明するように、光硬化型樹脂として、アニオン重合型樹脂もしくはカチオン重合型樹脂を使用することで完全に解決することもできる。

即ち、本発明の光硬化型樹脂がアニオン重合型樹脂もしくはカチオン重合型樹脂であると、これらは当該エネルギー（放射線）を受けて重合開始剤がアニオンもしくはカチオンを放出するもので

トリメート等のポリアリル化合物などが挙げられる。

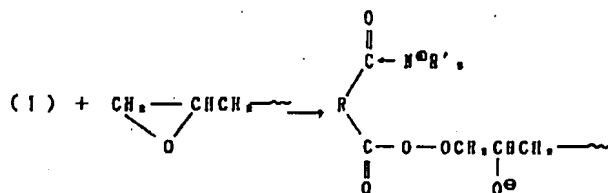
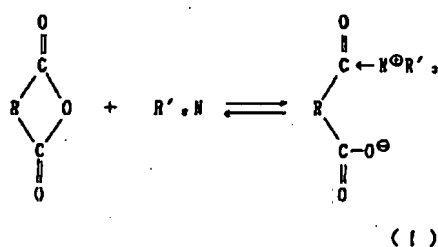
該光硬化型樹脂中の多官能性モノマーの存在量は任意でよいが、一般的に樹脂100重量部に対して5~50重量部の割合が好適である。

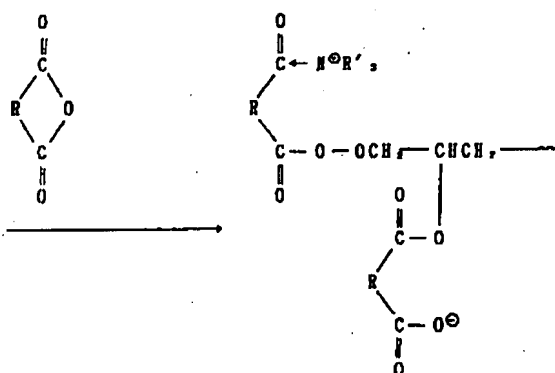
上記光硬化型樹脂生成用組成物として特に好ましくは、主鎖及び／又は側鎖として非線形光学活性基が結合した少なくとも１種類の光硬化型樹脂または該樹脂に相当するモノマー又はオリゴマーを含み、また、少なくとも１種類の炭素・炭素二重結合を２個以上有する（多官能性）モノマーを含み、当該光の照射により硬化（３次元架橋）し得るものを挙げることができる。

さらには紫外光硬化型樹脂又は樹脂組成物の機能を損なわない範囲の量で重合開始剤、増感剤、他の改質樹脂又はゴム成分等をブレンドまたは重合したものでもよい。また、必要に応じて、非線形光学素子に一般に使用される各種の添加剤をブレンドしてもよい。このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリ

あり、ラジカルは生成しない。

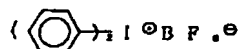
例えば重合材料（骨格となる光硬化型樹脂）がエポキシドの場合に、開始剤として酸無水物、触媒として三級アミンを用いると、重合開始あるいは成長反応は以下のように起こる〔文献：垣内弘編，「新エポキシ樹脂」，昭晃堂，375頁，1985年〕



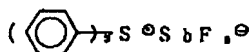


従って、非線形材料と殆ど反応することなく、非線形材料を変性させることもない。よって非線形材料の添加量が同じである場合に、SII G (第2高調波発生) 強度を大きくすることが可能である。

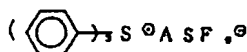
また、重合開始剤としてエネルギーの作用によりカチオンもしくはアニオンを放出する下記のような重合開始剤を本発明の光硬化型樹脂に含有さ



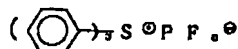
化合物⑥



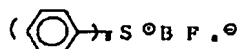
化合物⑦



化合物⑧



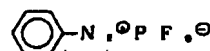
化合物⑨



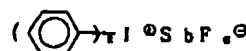
ハロゲン化金属錯体アニオンを対イオンとする

せることができる。

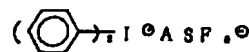
化合物①



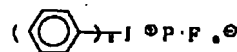
化合物②



化合物③

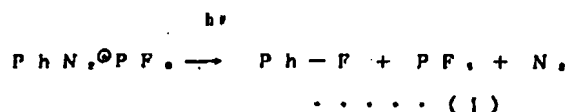


化合物④



化合物⑤

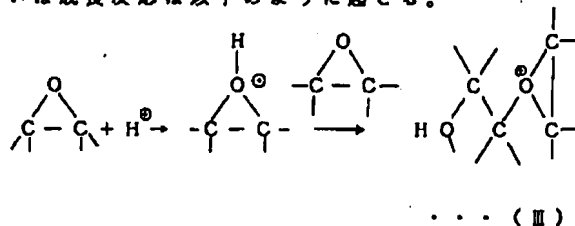
と、以下に示すようにルイス酸を発生する。



このルイス酸 PF_5 は、直接カチオン重合を開始するか、あるいは水又はアルコールのような弱酸性プロトン供与性化合物と反応して、強いプロトン酸を発生し、カチオン重合を開始する。



重合材料がエポキシドの場合に、重合開始あるいは成長反応は以下のように起こる。



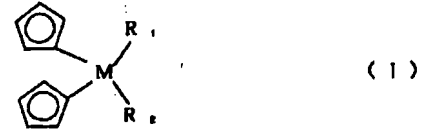
さらにまた、本発明において、光硬化型樹脂生成用材料又は非線形光学活性ポリマー生成用材料には光重合開始剤を含有してもよく、この場合に

350nm～800nmのいわゆる可視光で開裂する光重合開始剤を含有することは、好ましい実施の態様である。

前記したような本発明の非線形光学活性基は一般にベンゼン環を有しており、200nm～350nmの領域で特に吸収が大きいので、硬化させるために紫外領域で開裂する光重合剤を用いた場合には、重合開始効率が悪くなり、硬化速度が遅く、非線形特性の経時変化が大きい。

本発明者らはこの問題を350nm～800nmのいわゆる可視光で開裂する光重合開始剤を使用することを見出して解決できたもので、使用するポリマー生成用材料に350～800nmの光を照射した場合に、照射光は非線形光学活性基に吸収されることなく光重合開始剤に吸収されて、そのエネルギーはそのまま開裂反応に使われる。これにより、該生成用材料は非線形光学活性基を有していても、その含有量を問わず、速やかに骨格となっている光硬化型樹脂の硬化反応を進行させることが可能となる。

該光重合開始剤としては、例えば下記一般式(1)で表される化合物が好適に用いられる。



(ただし、式(1)中Mは重金属原子であり、

R₁, R₂はアルキル基又はアリール基であり、

はシクロペンタジエニル基を表す)

ここで、Mの重金属原子として特に好ましいものは、例えばTi, Zrである。

また、R₁, R₂で示されるアルキル基としてはメチル基、エチル基が。アリール基としてはフェニル基、ハロゲン化フェニル基が挙げられ、特に好ましくはフルオロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロフルオロフェニル基及びこれらの誘導体が挙げられる。

このような化合物として、例えばビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(ペンタフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(3-ブロモテトラフルオロフ

エニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4-ブロモテトラフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(3, 5-ジクロロ-2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4-メルホリノテトラフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4, [4'-メチルビベラジノ]ーテトラフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4-ジブチルアミノテトラフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ーチタニウム、ビスー(メチルシクロペンタジエニル)ービスー(4-メルホリノテトラフルオロフェニル)ージルコニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(3-ブロモテトラフルオロフェニル)ージルコ

ニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4-ブロモテトラフルオロフェニル)ージルコニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ージルコニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(3, 5-ジクロロ-2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ージルコニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4-メルホリノテトラフルオロフェニル)ージルコニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4, [4'-メチルビベラジノ]ーテトラフルオロフェニル)ージルコニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(4-ジブチルアミノテトラフルオロフェニル)ージルコニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ービスー(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ージメチルチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ージエチルチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ージプロピルチタニウム、ビスー(シクロペンタジエニル)ージブ

チルチタニウム、ビスー（シクロペンタジエニル）
 -ジフェニルチタニウム、ビスー（シクロペンタ
 ジエニル）-ビスー（2-メチルフェニル）チタ
 ニウム、ビスー（シクロペンタジエニル）-ビス
 -（2-エチルフェニル）チタニウム、ビスー
 （シクロペンタジエニル）-ジメチルジルコニウ
 ム、ビスー（シクロペンタジエニル）-ジエチル
 ジルコニウム、ビスー（シクロペンタジエニル）
 -ジプロピルジルコニウム、ビスー（シクロペン
 タジエニル）-ジブチルジルコニウム、ビスー
 （シクロペンタジエニル）-ジフェニルジルコニ
 ウム、ビスー（シクロペンタジエニル）-ビスー
 （2-メチルフェニル）ジルコニウム、ビスー
 （シクロペンタジエニル）-ビスー（2-エチル
 フェニル）ジルコニウム等を挙げることができる。

本発明において、硬化反応（3次元架橋）を発生させるためのエネルギー源である、放射線については以下の通りである。

①放射線

放射線としては、 α 線、電子線（ β 線）、 γ 線、

X線及び／又は側鎖に有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーと、上記した光硬化性を有するモノマー（及び重合開始剤）、更に必要に応じて添加物を加えたものを原料として、適正な放射線を照射して重合させ、硬化させる。ただし、本発明においては、該光硬化型樹脂生成用材料が硬化する以前の液体状態又は半硬化（プリポリマー段階等）の状態、例えば電界下での配向処理を行うことが必要であり、且つ該配向処理しながら硬化又は配向処理後に完全に硬化させることが肝要である。

電界の印加による配向処理は、非線形光学活性基を組み込む樹脂が運動し易い凝固点以上の液体の状態、絶縁破壊を起こさない範囲内において、できるだけ強い電界、例えば1～100 kV/cm程度の電界、を印加した状態で、1分～5時間程度、好ましくは30分～3時間程度の一定時間保持することにより行われる。光硬化型樹脂の凝固点が室温以下であれば、配向処理の温度を室温以下、凝固点以上とすることが望ましい。

X線、紫外線、可視光線など、またはこれらの組合せが使用可能であるが、架橋反応の調整、管理などの上から電子線、紫外線、可視光線の使用が好ましい。

これら、放射線による硬化は、空气中または不活性ガス中のいずれでも行い得る。

また、硬化に必要な紫外線照射量は、使用する光硬化型樹脂の種類、添加する多官能性モノマーの種類、量によっても異なるが、一般的に0.01～10 Joule/cm²の範囲である。

本発明の光硬化型樹脂生成用組成物の組成は、必要な非線形強度、機械的物性および硬化性等を考慮して決める必要があるが、非線形光学活性基の樹脂に占める割合は10～50重量%程度が好適である。また、紫外線硬化型樹脂を用いる場合、添加する光開始剤の割合は、0.5～5重量%程度が好適である。

本発明に係る主鎖及び／又は側鎖に非線形光学活性基を有する光硬化型樹脂を含むポリマーの具体的製造方法は、上記した非線形光学活性基を主

配向処理開始の後に配向処理しながら、又は配向処理終了の後に、光硬化型樹脂に当該エネルギーを照射して硬化（3次元架橋）させる。

ここで配向処理時及び硬化時の温度と時間が、非線形硬化活性側鎖の配向状態に大きく影響する。温度が高いと、分子運動による分子のランダム化が起こりやすいが、光硬化型樹脂を用いれば低温で硬化させることができるため、非線形光学活性基が高度に配向した樹脂とすることができ、良好な光学特性を有するものが得られる。

以上により得られる本発明の非線形光学活性ポリマーは、第2高調波発生デバイス、光メモリ、光変調器などに用いる非線形光学素子として非常に有効である。

（実施例）

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1（ラジカル重合型樹脂を用い室温以上の温度で配向させた例）

アルキル鎖を介して4,4'-オキシニトロビ

フェニルを側鎖に持つ分子量約3000のウレタンアクリレート系オリゴマーとトリメチロールプロパントリアクリレートモノマー（配合比8:2）とを主成分とし、光開始剤としてベンジルジメチルケタールを5重量部添加した光硬化型ウレタンアクリレート樹脂を、電極用の SnO_2 を表面コートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、約30 μm の厚さで液状薄膜を作製した。このフィルムを、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で、80℃で30分間保持し、さらに電界を印加したまま1.5J/cm²の強さの紫外線を照射して完全硬化させ、その後室温まで徐冷した。

得られた薄膜に波長1.064 μm のNd-YAGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調波（SHG）の強度を、硬化直後と、硬化後10日間経過の時点で測定した。硬化後10日経つたものでもSHG強度は初期強度の92%を維持していた。

実施例2（ラジカル重合型樹脂を用い室温で配向させた例）

比較例1（熱可塑性樹脂を用いた例）

非線形光学活性基を側鎖に持った熱可塑性ポリマーとして、アルキル鎖を介して4,4'-オキシニトロビフェニルを側鎖に持つポリメチルメタクリレート樹脂の厚さ30 μm の薄膜を作製し、電極用の SnO_2 を表面コートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で80℃で2時間保持し、さらに電界を印加したまま約4時間かけて室温まで徐冷した。

得られた薄膜に波長1.064 μm のNd-YAGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調波（SHG）の強度を、徐冷直後と、徐冷後10日間経過の時点で測定した。徐冷直後のSHG相対強度は実施例1のものの0.5倍であった。また、徐冷後10日経つたもののSHG強度は初期強度の10%以下に低下していた。

実施例3（カチオン重合型樹脂を用いた例）

アルキル鎖を介して4,4'-オキシニトロビフェニルを側鎖に持つ分子量約800のビスフェ

アルキル鎖を介して4,4'-オキシニトロビフェニルを側鎖に持つ分子量約3000のウレタンアクリレート系オリゴマーとトリメチロールプロパントリアクリレートモノマー（配合比8:2）とを主成分とし、光開始剤としてベンジルジメチルケタールを5重量部添加した光硬化型ウレタンアクリレート樹脂を、表面に電極用の SnO_2 をコートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、約30 μm の厚さで液状薄膜を作製した。このフィルムを、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で、室温で30分間保持し、さらに電界を印加したまま1.5J/cm²の強さの紫外線を照射して、完全硬化させた。

得られた薄膜に波長1.064 μm のNd-YAGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調波（SHG）の強度を、硬化直後と、硬化後10日間経過の時点で測定した。硬化直後のSHG相対強度は実施例1のものの1.6倍であった。また、硬化後10日経過時のSHG強度は初期強度の92%を維持していた。

ノールA型エポキシ樹脂を主成分とし、光開始剤として前記の化合物①の芳香族ジアゾニウム塩を5重量部添加した光硬化型エポキシ樹脂を、電極用の SnO_2 を表面コートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、約30 μm の厚さで液状薄膜を作製した。このフィルムを、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で、室温で30分間保持し、さらに電界を印加したまま1.5J/cm²の強さの紫外線を照射して、完全硬化させた。

得られた薄膜に波長1.064 μm のNd-YAGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調波（SHG）の強度を、硬化直後と、硬化後10日間経過の時点で測定した。硬化直後のSHG相対強度は実施例1のものの3.0倍であった。また、硬化後10日経過時のものでもSHG強度は初期強度の95%を維持していた。

比較例2（カチオン重合型樹脂を熱硬化させる例）

アルキル鎖を介して4,4'-オキシニトロビフェニルを側鎖に持つ分子量約800のビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とし、熱硬化触

媒として4-メチルシクロヘキシル-1, 2ジカルボン酸無水物を10重量部及びN, N-ジメチルアニリン1重量部を添加した熱硬化型エポキシ樹脂を、電極用の SnO_2 を表面コートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、約30 μm の厚さで液状薄膜を作製した。このフィルムを、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で、室温で30分間保持し、さらに電界を印加したまま100℃で6時間保持し完全硬化させた後、約4時間かけて室温まで徐冷した。

得られた薄膜に波長1.064 μm のNd-YAGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調波(SHG)の強度を、徐冷直後と、徐冷後10日間経過の時点で測定した。徐冷直後のSHG相対強度は実施例1のものの0.6倍であった。また、徐冷後10日経過時のもののSHG強度は初期強度の85%であった。

実施例4 (ラジカル重合型樹脂と長波長光開始剤とを用いた例)

アルキル鎖を介して4, 4'-オキシニトロビ

フェニルを側鎖に持つ分子量約3000のウレタンアクリレート系オリゴマーとトリメチロールプロパントリアクリレートモノマー(配合比8:2)とを主成分とし、光開始剤としてビス-(シクロペンタジエニル)-ビス-(ペンタフルオロフェニル)-チタニウムを5重量部添加した光硬化型ウレタンアクリレート樹脂を、電極用の SnO_2 を表面コートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、約30 μm の厚さで液状薄膜を作製した。このフィルムを、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で、室温で30分間保持し、さらに電界を印加したまま1.5J/cm²の強さの紫外線を照射して、完全硬化させた。

得られた薄膜に波長1.064 μm のNd-YAGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調波(SHG)の強度を、硬化直後と、硬化後10日間経過の時点で測定した。硬化直後のSHG相対強度は実施例1のものの1.9倍あり、硬化後10日経ったものでもSHG強度は初期強度の97%を維持していた。

実施例5 (三級アミノ基を有する光学活性基を化学結合したラジカル重合型樹脂を用いた例)

アルキル鎖を介して2-[エチル[4-[(4-ニトロフェニル)アゾ]フェニル]アミノ]エタノール(red1)を側鎖に持つ分子量約3000のウレタンアクリレート系オリゴマーとトリメチロールプロパントリアクリレートモノマー(配合比8:2)とを主成分とし、光開始剤としてベンジルメチルケタールを5重量部添加した光硬化型ウレタンアクリレート樹脂を、電極用の SnO_2 を表面コートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、約30 μm の厚さで液状薄膜を作製した。このフィルムを、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で、室温で30分間保持し、さらに電界を印加したまま1.5J/cm²の強さの紫外線を照射して、完全硬化させた。

得られた薄膜に波長1.064 μm のNd-YAGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調波(SHG)の強度を、硬化直後と、硬化後10

日間経過の時点で測定した。硬化直後のSHG相対強度は実施例1のものの2.7倍あり、硬化後10日経ったものでもSHG強度は初期強度の92%を維持していた。

実施例6 (三級アミノ基を有する光学活性基を化学結合したラジカル重合型樹脂と長波長光開始剤とを用いた例)

アルキル鎖を介して2-[エチル[4-[(4-ニトロフェニル)アゾ]フェニル]アミノ]エタノール(red1)を側鎖に持つ分子量約3000のウレタンアクリレート系オリゴマーとトリメチロールプロパントリアクリレートモノマー(配合比8:2)とを主成分とし、光開始剤としてビス-(シクロペンタジエニル)-ビス-(ペンタフルオロフェニル)-チタニウムを5重量部添加した光硬化型ウレタンアクリレート樹脂を、電極用の SnO_2 を表面コートした2枚のガラス板で該電極が内側になるようはさみ、約30 μm の厚さで液状薄膜を作製した。このフィルムを、両電極間に30kV/mmの電界を印加した状態で、室温

で30分間保持し、さらに電界を印加したまま
 1.5 J/cm^2 の強さの紫外線を照射して、完全硬化
 させた。

得られた薄膜に波長 $1.064 \mu\text{m}$ のNd-Y
 AGレーザーを照射し、この薄膜からの2次高調
 波(SHG)の強度を、硬化直後と、硬化後10
 日間経過の時点で測定した。硬化直後のSHG相
 対強度は実施例1のものの2.7倍あり、硬化後
 10日経ったものでもSHG強度は初期強度の
 97%を維持していた。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によればマトリッ
 クスのポリマーとして光硬化型樹脂を用い、該光
 硬化型樹脂が未硬化の液体の状態で非線形光学活
 性側鎖を高度に配向した後、又は配向させながら
 三次元架橋(完全硬化)させるために、非線形光
 学活性側鎖の配向は高度にかつ長期にわたり維持
 され、光学活性の経時変化は殆ど起こらず、本発
 明の非線形光学活性ポリマーを用いた光学部品の
 信頼性は高まり、光学部品としての広い用途への

ができる。

可能性が開かれるものである。特に、室温以下の
 低温で配向させながら硬化させた場合は、初期強
 度を向上させる効果が生じ、より広い用途への適
 用が可能となる。

また、アニオン重合型又はカチオン重合型の光
 硬化型樹脂を用いると、従来のラジカル重合型の
 ホスト材料を使用した場合に比べて大きなSHG
 強度を有する。

さらにマトリックスの光硬化型樹脂に可視光で
 開裂する光重合開始剤を含有させたものでは、硬
 化の際に光のエネルギーを非線形材料に吸収され
 ることなく、速やかに硬化させることが可能であ
 り、本発明の非線形ポリマーは従来のホスト材料
 に比べて硬化を完全に行うことができるため、い
 わゆる非線形材料の配向緩和現象が起こりにくく
 なり、やはり大きなSHG強度を得ることができ
 る。

以上のように本発明による非線形光学活性ポリ
 マーは、波長変換素子等のデバイスに応用するこ
 とが可能であり、優れた変換効率を持たせること

代理人 内 田 明
 代理人 萩 原 亮 一
 代理人 安 西 篤 夫